

Faculté des Sciences

Département de chimie

Série N°1

Master 2 (Chimie des matériaux)

Electrochimie préparative

Exercice 1

La densité de courant d'échange pour une électrode Pt/Fe³⁺/Fe²⁺ est égale à 2.5mA/cm². Le potentiel standard d'électrode vaut 0.77V/ESH

Trouvez l'expression du courant qui traverse une électrode de 1cm² en fonction du potentiel de l'électrode. Calculer le courant en supposant que le potentiel de l'électrode soit mis à 1V. Calculer le courant qui passe lorsque le rapport des concentrations est égal à 0.1 et 10 respectivement à 25°C.

Quelle surtension faut-il imposer pour maintenir un courant de 20 mA sur l'électrode dans laquelle l'activité des ions est égal à 1 ?

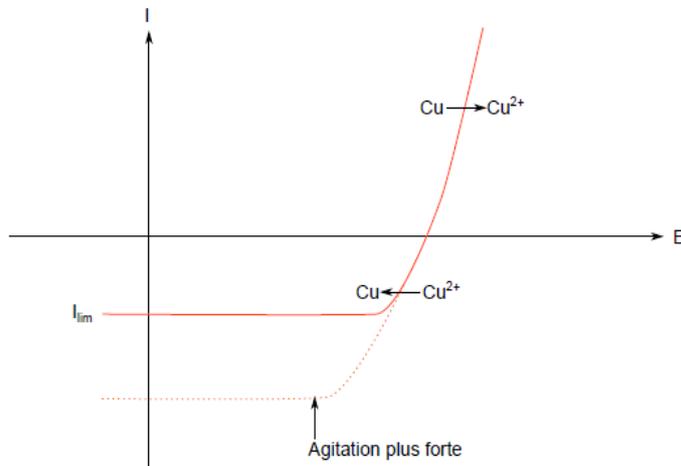
Exercice 2

Considérons une électrode de cuivre plongée dans une solution contenant des ions Cu²⁺ (par exemple sulfate de cuivre).

Interpréter l'allure de la courbe potentiel –courant ?

a) Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion anodique pour le système Cu²⁺ / Cu ?

c) Ce système est-il rapide ou lent ?



Exercice 3

1- Donner l'allure de la courbe $i = f(E)$ d'une électrode en argent, plongée dans une solution aqueuse contient comme espèces électro actives :

a- Ag^+ , pour les concentrations 0.1M et 0.2 M respectivement.

b- la solution contient Cl^{-1} avec une concentration 0.1M et 0.2M

Données : potentiels redox standard à 25 °C : $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,8 \text{ V /ENH}$; $K_s(AgCl)=10^{-10}$

Exercice 4

On étudie l'oxydation d' un système redox Ox/Red sur une électrode tournante en présence d'un sel support. Les variations du courant limite en fonction de la concentration de l'espèce Ox sont présentées dans le tableau suivant :

| | | | | | | | |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| [Ox] M | $1.5 \cdot 10^{-4}$ | $2.9 \cdot 10^{-4}$ | $4.2 \cdot 10^{-4}$ | $5.5 \cdot 10^{-4}$ | $6.8 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-4}$ | $12.2 \cdot 10^{-4}$ |
| i_D (μA) | 0.42 | 0.82 | 1.18 | 1.54 | 1.9 | 2.5 | 3.34 |

1-Montrer que la réaction est contrôlée par la diffusion.

2-Calculer l'épaisseur de la couche de diffusion.

3-Représenter la courbe intensité –potentiel dans ce cas.

Données : surface de l'électrode $S= 0.5\text{mm}^2$; Coefficient de diffusion :

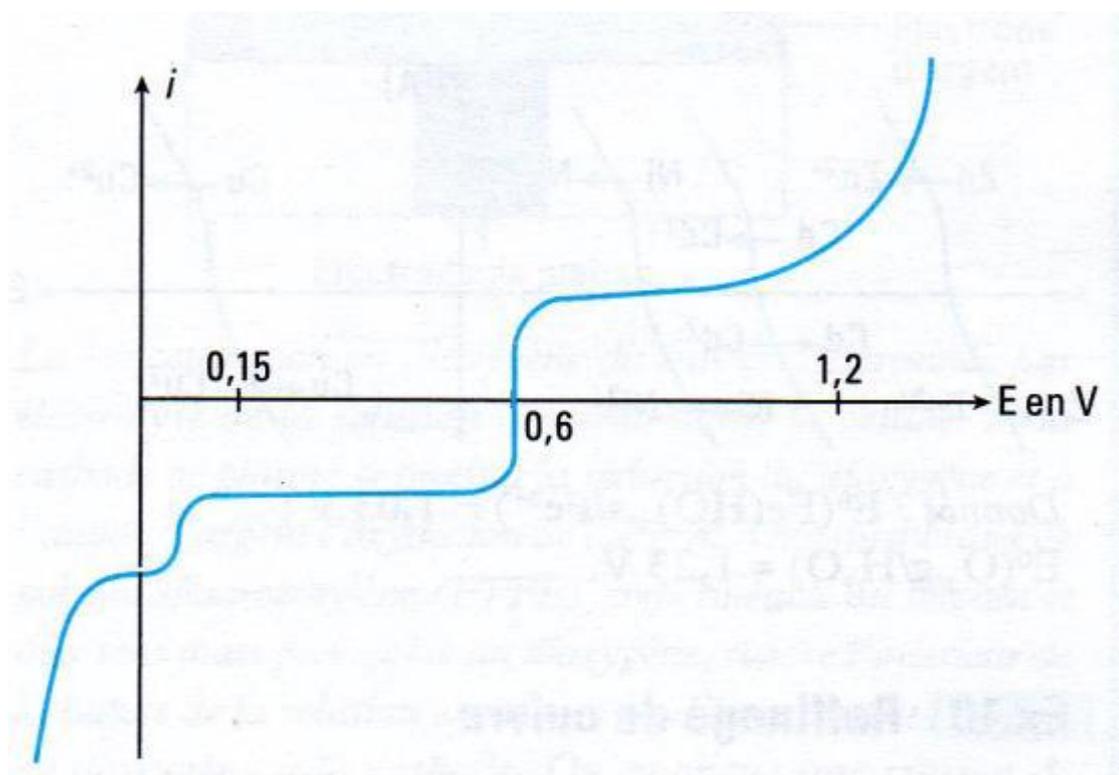
$D= 2.8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Nombre d'électron $n=1$.

Exercice 5

Les couples H^+ / H_2 et $I_2(aq) / I^-$ sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine.

Les couples Sn^{4+} / Sn^{2+} et O_2 / H_2O sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

1) Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i = f(E)$ est donnée ci-contre.



Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.

Données : potentiels redox standard à $25\text{ }^\circ\text{C}$: $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{ V}$ (en milieu HCl) ; $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62\text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$.

2) Donner l'allure de la courbe $i = f(E)$ lorsque la solution aqueuse (à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} sont comparables).